

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-294610

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 序内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| C 0 1 B 33/12             | Z    | 7202-4G |     |        |
| B 0 2 C 17/00             |      | 9042-4D |     |        |
| B 2 8 B 1/26              |      | 9152-4G |     |        |
| C 0 3 B 19/12             |      |         |     |        |
| 20/00                     |      |         |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-96839

(22) 出願日 平成4年(1992)4月16日

(71) 出願人 000003182

徳山曹達株式会社

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 河野 博之

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株式会社内

(54) 【発明の名称】 非晶質シリカ成形体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高い強度を有し、焼結、熔融によって容易に石英ガラスを形成することが可能な非晶質シリカ成形体の製造方法を提供する。

【構成】 pHが10以上に調整された、一次粒子径0.1~100 $\mu$ mの非晶質シリカ粒子のスラリーに、該スラリー中の非晶質シリカ粒子に強いせん断力を与える処理を施した後、湿式成形し、得られる成形体を乾燥する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 pHが10以上に調整された、一次粒子径0.1~100 $\mu$ mの非晶質シリカ粒子のスラリーに、該スラリー中の非晶質シリカ粒子に強いせん断力を与える処理を施した後、湿式成形し、得られる成形体を乾燥することを特徴とする非晶質シリカ成形体の製造方法。

【請求項2】 非晶質シリカ粒子のスラリーが一次粒子径0.1 $\mu$ m未満の無機微粒子を、該非晶質シリカ粒子100重量部に対して10重量部以下の割合で含有する請求項第1項記載の非晶質シリカ成形体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非晶質シリカ成形体の新規な製造方法に関する。詳しくは、高い強度を有し、焼結、熔融によって容易に石英ガラスを形成することが可能な非晶質シリカ成形体の製造方法である。

## 【0002】

【従来の技術】 石英ガラスは、高い絶縁性を有し、しかも、熱膨張係数が小さいため、その粉状体は、半導体封止材等の寸法精度を要求される樹脂成形体の充填材として、また、一定の構造を有する成形体は、絶縁材料等として使用されている。

【0003】 上記の石英ガラスの成形体を製造する方法の一つとして、非晶質シリカ粉末を使用した方法がある。かかる方法は、非晶質シリカ粉末を水に分散させてスラリー化し、該スラリーを噴霧造粒等の方法により成形した後、焼結、熔融させる方法である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記方法の噴霧造粒により得られる粉状体は、その成形体の強度が弱く、これを焼結、熔融する工程で、該成形体の角が欠けたり、全体が割れたりして微粉を多く含有し、工業的な石英ガラスの粉状体の製造において、歩留りを低下させるのみでなく、微細な粉状体の除去に大掛かりな手段を必要とし、該成形体の製造において大きな問題となっていた。また、スラリーを一定の型枠に鑄込んで湿式成形した後、乾燥することにより非晶質シリカ成形体を製造しようとした場合には、得られる成形体の強度が低いために、型枠から取り外す際、或いは、移動中に破損することが多く、石英ガラス成形体の歩留りを著しく低下させていた。また、成形体の製造において、有機結合剤を単独で使用方法も考えられるが、かかる方法では、該有機結合剤を加熱分解後の成形体の強度が十分でなく、歩留りの低下の問題は依然として残っていた。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、非晶質シリカ粉末を使用した上記方法において、高い強度を有する非晶質シリカ成形体を製造する方法を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、前記非晶質シリカのスラリーにおける、該非晶質シリカ粒子の粒子径と該スラリーのpH

を特定の値に調整すると共に、調整されたスラリー中の非晶質シリカ粒子に高いせん断力を与えるように該スラリーを処理することによって、極めて強度の高い非晶質シリカ成形体得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 本発明は、pHが10以上に調整された、一次粒子径0.1~100 $\mu$ mの非晶質シリカ粒子のスラリーに、該スラリー中の非晶質シリカ粒子に強いせん断力を与える処理（以下、「せん断処理」ともいう）を施した後、湿式成形し、得られる成形体を乾燥することを特徴とする非晶質シリカ成形体の製造方法である。

【0007】 尚、本発明において、非晶質シリカ粒子の一次粒子径は、レーザー回折・散乱法により測定した値をいう。

【0008】 本発明に使用される非晶質シリカ粒子は、0.1~100 $\mu$ m、好ましくは、0.2~50 $\mu$ mの範囲の粒子径（直径）を有するものである。上記粒子径が0.1 $\mu$ mより小さい場合、スラリー中の非晶質シリカ粒子が、ゲル化し易くなり、これを湿式成形、乾燥して得られる成形体は、乾燥の後の体積収縮が大きく、得られる成形体に割れやひびが入り、本発明の目的を達成することができない。また、該粒子径が1 $\mu$ mを越える場合、均一なスラリーを形成することが困難となり、得られる成形体の強度を十分大きくできなかつたり、該成形体の強度に大きなばらつきが生じると行った問題を有する。

【0009】 上記の非晶質シリカ粒子は、0.1~100 $\mu$ mの範囲内の粒子径を有するものであれば、その粒度分布は、特に制限されないが、一般には、正規分布を有し、シャープな分布を有するものが好適に使用される。

【0010】 本発明において、上記非晶質シリカ粒子の製造方法は、特に制限されない。代表的な方法を例示すれば、四塩化珪素を火炎中で酸化して得られる乾式シリカを、火炎中で凝集熔融又は焼結させて前記粒子径とする方法が挙げられる。かかる非晶質シリカ粒子の製造方法は、原料の精製による高純度化が容易であり、高純度の非晶質シリカ成形体を得る上で好適である。

【0011】 また、上記非晶質シリカ粒子の粒子の形状は特に制限されない。一般には、球状、無定形、柱状等の形状が挙げられる。そのうち、球状が成形密度を高くすることができ好ましい。

【0012】 本発明において、上記非晶質シリカ粒子のスラリーのpHは、10以上、好ましくは、11以上に調整されることが、前記特定の粒子径を有する非晶質シリカ粒子を使用することとの相乗的な効果により、強度の高い非晶質シリカ成形体を得るために必要である。即ち、本発明において、非晶質シリカ粒子の粒子径を前記した好適な範囲としても、スラリーのpHが10未満の場合は、前記粒子径の調節による強度の向上効果は、殆

ど発揮されず、強度の低い成形体しか得られないのである。

【0013】上記pHの調整方法は特に制限されるものではないが、得られる非晶質シリカ成形体、或いは、その後の焼結または、溶融により、石英ガラス成形体を製造する場合、その純度を低下させないために、易熱分解性アルカリ物質で該スラリーのpHを調整することが好ましい。かかる易熱分解性アルカリ物質としては、公知のものが特に制限なく使用される。代表的なものを例示すれば、アンモニア：テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド（TEAH）、コリン等の有機アルカリ物質などが挙げられる。そのうち、特にアンモニア及びTMAHが好適に使用される。

【0014】本発明において、非晶質シリカ粒子のスラリー濃度は、採用する成形方法によって異なり、一概に限定することはできないが、一般には、10～80重量%、好ましくは、30～75重量%の濃度が好適である。

【0015】本発明において、非晶質シリカ粒子のスラリーのせん断処理は、pHが10以上に調整された該スラリーに対して行われる。かかるせん断処理の方法は、非晶質シリカ粒子に強いせん断力が付与される方法であれば特に制限されない。代表的な方法を例示すれば、ボールミル、等によりスラリーを処理する方法が好適である。上記方法において、スラリーと接触する部分、例えば、上記ボールミルにおいては、ボール及びミルのケーシング内面が、樹脂でコーティングされていることが好ましい。また、せん断処理の時間は、処理強度によって多少異なるため、一概に限定することはできないが、一般に0.5～3時間程度が好ましい。

【0016】上記したスラリーのせん断処理により、該スラリーを湿式成形後、乾燥して得られる成形体の強度を著しく向上させることができる。

【0017】本発明において、せん断処理後の非晶質シリカ粒子のスラリーの成形方法は、公知の湿式成形方法が特に制限なく採用される。例えば、鋳込成形、噴霧造粒等の湿式成形方法が挙げられる。上記鋳込成形、噴霧造粒は、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、鋳込成形に使用する型枠としては、樹脂型、石膏型等が一般に使用される。特に、樹脂型を使用する場合には、得られる成形体の純度の低下を効果的に防止でき好ましい。また、鋳込成形は、常圧成形、又は加圧成形が好適に採用される。

【0018】上記方法による成形体の乾燥は、湿潤成形体を形成後に行っても良いし、成形と同時に進行しても良い。鋳込成形の場合は、一般に湿式成形後に行われ、噴霧成形の場合は、湿式成形の直後或いは同時に乾燥が行われる。乾燥は、pH調節に使用したアルカリ物質が分解除去される温度で行うことが好ましい。一般に、かか

る温度は、特に制限されないが、一般には、50～700℃の範囲で決定すれば良い。

【0019】本発明において、得られる非晶質シリカ成形体の強度を更に向上させるために、前記非晶質シリカ粒子のスラリーに、一次粒子径0.1μm未満の無機微粒子を、該非晶質シリカ粒子100重量部に対して10重量部以下、好ましくは、0.01～3重量部の割合で存在させることが好ましい。上記無機微粒子としては、シリカ、アルミナ等が好適である。特に、アルミナの添加は、得られる非晶質シリカ成形体を使用して製造された石英ガラスの高温安定性を高めることができる。

【0020】尚、上記無機微粒子の粒子径は、BET法により測定された比表面積より計算により平均粒子径として求めることができる。

【0021】また、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で、前記アルカリ物質と併用して、公知の有機結合剤を使用することも特に制限されない。

【0022】本発明の方法によって得られた非晶質シリカ成形体は、必要により、焼結、更には、溶融することによって、石英ガラス成形体を得ることができる。上記焼結は、1000～1600℃で、0.5～5時間行えば良く、また、溶融は、シリカの融点以上の温度で行えば良い。

【0023】

【効果】上記説明より理解されるように、本発明の方法は、特定の粒子径を有する非晶質シリカ粒子を使用し、且つ該非晶質シリカ粒子を特定のpHを有するスラリーに調節した後、せん断処理を施し、該スラリーを湿式成形、乾燥することにより、高い強度を有する非晶質シリカ成形体を得ることができる。

【0024】従って、該非晶質シリカ成形体を焼結、溶融によって石英ガラスを形成する場合、破損が極めて少なく、高い歩留りで石英ガラス成形体を得ることが可能である。

【0025】上記本発明の方法は、鋳込成形、噴霧造粒等により、種々の形状、大きさの非晶質シリカ粒子を得ることができ、これらを焼結及び／又は溶融することにより、該形状に対応した石英ガラス成形体を高い歩留りで得ることができ、その産業上の価値は極めて高い。

【0026】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するために、実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0027】尚、実施例、比較例において、非晶質シリカ成形体の強度は、以下の方法によって測定した。

【0028】（1）非晶質シリカ粒子の一次粒子径SKレーザ 7000S（商品名：（株）セイシン企業社製）で測定した。

（2）無機微粒子の一次粒子径

BET法により測定された比表面積より計算により求め

た。

【0029】(3) 非晶質シリカ成形体の強度  
30mmφ×50mmの円柱状の試料を作成し、測定機：テンシロン RTA-1T（商品名：（株）オリエンテック社製）により、圧縮強度を測定した。

## 【0030】実施例1

水を分散媒体として、一次粒子径0.1~40μm（平均粒子径8μm）の非晶質シリカ粒子（エクセリカ（商品名：徳山曹達（株）社製）を70重量%の濃度で含有するスラリーを調製した。上記スラリーに、表1に示すpHとなるようにアンモニア水を添加した後、該スラリーをナイロン製ボールミル（10mmφの鉄芯入ナイロンボール使用）において、回転数20回/分で1時間せん断処理した。次いで、該スラリーを鋳込成形の型枠に充填して、脱水後、300℃で乾燥して非晶質シリカ成形体を得た。上記型枠は、樹脂型のHA-8（商品名：（株）ノリタケカンパニー社製）を使用し、成形は、加圧成形により行った。

【0031】得られた非晶質シリカ成形体について、強度を測定した結果を表1に併せて示す。

【0032】また、本発明の方法により得られた非晶質シリカ成形体を1400℃で2時間加熱して焼結を行い、更に、熔融して石英ガラス成形体を製造した結果、透明な石英ガラス成形体を得ることができた。得られた石英ガラス中の不純物は、それぞれ10ppm以下であった。

## 【0033】

【表1】

\* 表 1

| No. | スラリーのpH | 成形体の強度               |
|-----|---------|----------------------|
| 1   | 10.7    | 3 kg/cm <sup>2</sup> |
| 2   | 11.2    | 7 "                  |
| 3   | 11.8    | 15 "                 |
| 4   | 6.5     | ≤ 0.1 "              |

## 【0034】実施例2

実施例1において、pH調整に使用したアンモニア水に代えて、表2に示す易熱分解性アルカリ物質を使用し、乾燥温度を700℃に変えた以外は、同様にして非晶質シリカ成形体を製造した。また、比較のため、アルカリ物質に代えて有機結合剤（ポリビニールアルコール）をスラリーに対して1.0重量%添加した例を併せて示す。

【0035】非晶質シリカ粒子のスラリーのpH及び得られた非晶質シリカ成形体の強度を表2に併せて示す。

【0036】また、本発明の方法により得られた非晶質シリカ成形体を実施例1と同様な方法で、焼結、熔融して石英ガラス成形体を製造した結果、透明な石英ガラス成形体を得ることができた。得られた石英ガラス中の不純物は、それぞれ10ppm以下であった。

## 【0037】

【表2】

\* 表 2

| No. | アルカリ物質      | pH   | 成形体の強度                |
|-----|-------------|------|-----------------------|
| 1   | THAM        | 13.8 | 18 kg/cm <sup>2</sup> |
| 2   | ポリビニールアルコール | -    | ≤ 0.1 "               |

## 【0038】実施例3

実施例1の表1の各実験No.で調製されたスラリーを、噴霧成形機：スプレッドライヤーDCR-3（商品名：（株）坂本技研社製）により一定条件のもとで成形した。

## 【0039】得られた非晶質シリカ成形体の平均粒子径 40

表 3

| No. | 成形体の平均粒子径 | 成形体の粒度分布 |
|-----|-----------|----------|
| 1   | 17 μm     | 5 ~ 70   |
| 2   | 43 μm     | 5 ~ 120  |
| 3   | 55 μm     | 5 ~ 120  |
| 4   | 8 μm      | 1 ~ 40   |

と粒度分布を表3に示す。表3より、本発明の方法によって得られた粒状非晶質シリカ成形体は、強度が高いため、比較例に対して微粉の生成が少なく、歩留りが高いことが理解される。

## 【0040】

【表3】

## 【0041】実施例4

実施例1の表1のNo. 2において、非晶質シリカ粒子として、表4に示す粒子径のものを使用した以外は、同様にして非晶質シリカ成形体を製造した。

【0042】得られた非晶質シリカ成形体について、強度を測定した結果を表4に併せて示す。

【0043】また、本発明の方法により得られた非晶質\*

\*シリカ成形体を1400℃で2時間加熱して焼結を行い、更に、熔融して石英ガラス成形体を製造した結果、透明な石英ガラス成形体を得ることができた。得られた石英ガラス中の不純物は、それぞれ10ppm以下であった。

【0044】

【表4】

表 4

| No. | 粒 子 径                                       | 成 形 体 の 強 度                |
|-----|---|----------------------------|
| 1   | 15 $\mu\text{m}$<br>平均粒子径 0.5 $\mu\text{m}$ | 18 $\text{kg}/\text{cm}^2$ |
| 2   | 40 $\mu\text{m}$<br>平均粒子径 15 $\mu\text{m}$  | 7 "                        |
| 3   | 55 $\mu\text{m}$<br>平均粒子径 30 $\mu\text{m}$  | 5 "                        |

## 【0045】実施例5

実施例1の表1のNo. 2において、非晶質シリカ粒子のスラリーに、無機微粒子として、平均粒子径0.015  $\mu\text{m}$ のシリカ微粒子（レオロシル：商品名、徳山曹達（株）社製）を該非晶質シリカ粒子100重量部に対して1重量部の割合で配合した以外は、同様にして非晶質シリカ成形体を製造した（No. 1）。得られた非晶質シリカ成形体について、強度を測定した結果、14  $\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。

【0046】また、三塩化アルミニウムを高温気流中で

加水分解して得られた平均粒子径0.015  $\mu\text{m}$ のアルミナ微粒子を該非晶質シリカ粒子100重量部に対して1重量部の割合で配合した以外は、同様にして非晶質シリカ成形体を製造した（No. 2）。

【0047】得られた非晶質シリカ成形体について、強度を測定した結果、12  $\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。

【0048】また、本発明の方法により得られた非晶質シリカ成形体を1400℃で2時間加熱して焼結を行い、更に、熔融して石英ガラス成形体を製造した結果、透明な石英ガラス成形体を得ることができた。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**